

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08L 67/02, C08G 63/85

A1

- (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
- WO 99/64515

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

16. Dezember 1999 (16.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03543

- (22) Internationales Anmeldedatum: 122. Mai 1999 (22.05.99)
- (30) Prioritätsdaten:

198 25 350.8

5. Juni 1998 (05.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessingstrasse 15, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: THERMOPLASTIC POLYESTER MOLDING MATERIALS WITH ENHANCED STABILITY
- (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE POLYESTERFORMMASSEN MIT VERBESSERTER STABILITÄT

(57) Abstract

The invention relates to thermoplastic polyester molding materials, containing: A) 30 to 100 % by weight polyesters consisting of a₁) 50 to 100 % by weight of polybutylene terephthalate with a Lewis acid inorganic or organic metal compound content in the range of from 65 to 100 ppm (in relation to the metal) and a2) 0 to 50 % by weight of polyesters different from polybutylene terephthalate; B) 0 to 40 % by weight of impact resistance modifiers; C) 0 to 30 % by weight of flameproofing agents; D) 0 to 50 % by weight of filling materials and E) 0 to 20 % by weight of further additives, whereby the sum of the weight percentages of constituents A) to E) always equals 100.

(57) Zusammenfassung

Thermoplastische Polyesterformmassen, enthaltend A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus a₁) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und a2) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind, B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzahmodifiern, C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammschutzmitteln, D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) stets 100 ergibt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES -	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	. GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		•
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		•
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RR	Estland	I.R	Liberia	SC	Singamir		

PCT/EP99/03543

Thermoplastische Polyesterformmassen mit verbesserter Stabilität

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyesterformmassen mit verbesserter Stabilität, enthaltend

A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus

10

a₁) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat (PBT) mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und

15

- a₂) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind,
- B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzähmodifiern,

20

- C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammschutzmitteln,
- D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und
- 25 E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) stets 100 ergibt.

- 30 Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der vorgenannter Polyesterformmassen für die Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- Polyester zeichnen sich durch eine geringe Wasseraufnahme und 35 durch gute Dimensionsstabilität und Lösungsmittelbeständigkeit aus.

Abmischungen aus Polyestern mit anderen Zusatzstoffen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind seit langem bekannt. Besonders

- 40 häufig wird unter den Polyestern auf Polybutylenterephthalat wegen seiner guten mechanischen und rheologischen Eigenschaften und der gegenüber anderen Polyestern wirtschaftlicheren Verarbeitbarkeit zurückgegriffen.
- 45 Die Herstellung von Polybutylenterephthalaten läßt sich grundsätzlich in zwei Verfahrensschritte unterteilen, der Umesterung und der Polykondensation. In der Regel werden beide Verfahrens-

stufen in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bei den besonders häufig eingesetzten Katalysatoren handelt es sich um Titanverbindungen, bevorzugt um in Butan-1,4-diol lösliche Titanverbindungen wie Titanalkoholate, welche sowohl die Umesterungswie auch die Polykondensationsreaktion unterstützen können (s.a. Kunststoff-Handbuch 3/1, Hrsg. G.W. Becker, D. Braun, Hanser-Verlag, 1992, München, Seiten 12 bis 23).

In den Patentschriften US 3,936,421 und 4,329,444 werden als geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Polybutylenterephthalat Antimon-, Zinn- und Titanverbindungen beschrieben.
Geeignet sind zum Beispiel Dibutylzinnoxid, Zinntetraethyl,
Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnmaleat oder -laurat, Antimonoxid
sowie Tetrabutylorthotitanat, Tetraoctyltitanat und Triethanol15 amintitanat. Als geeignete Katalysatormenge wird in den genannten
Dokumenten ein Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-% offenbart (dieses
entspricht einem Anteil von 1,4 bis 700 ppm, bezogen auf das Metall, bei Tetraorthotitanat als Katalysator). Bei zu geringen Katalysatormengen verschlechtert sich die Raum-Zeit-Ausbeute aller20 dings nachhaltig, so daß die Herstellung von z.B. Polybutylenterephthalat unter ökonomischen Gesichtspunkten im technischen Maßstab nicht mehr sinnvoll ist.

Bei kommerziell erhältlichen Polyesterformmassen, zum Beispiel
25 auf der Basis von Polybutylenterephthalat, beobachtet man insbesondere bei Wärmelagerung sowie bei Belichtung häufig eine Vergilbung des Produktes. Dieses Materialverhalten schränkt zwangsläufig den Einsatzbereich der erhaltenen Formmassen auf Anwendungen, bei denen die Farbgebung bzw. Einfärbung nur von untergeord30 neter Bedeutung ist, ein.

Des weiteren treten bei Feuchtelagerung, z.B. der Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Abbaureaktionen im Polymermaterial auf, was zu einer Schwächung der mechanischen Eigenschaften führen 35 kann.

Es wäre demzufolge wünschenswert, auf Polybutylenterephthalate zurückgreifen zu können, die nach herkömmlichen Verfahren bei vergleichbaren Produktivitäten zugänglich sind, und gleichzeitig 10 nicht die genannten Nachteile zeigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyesterformmassen auf der Basis von Polybutylenterephthalat zu finden, die auch im Langzeittest stabil sind gegenüber Vergilbung,

45 insbesondere bei Erwärmung oder Bestrahlung, und die auch bei längerer Feuchtelagerung keine Abbauerscheinungen zeigen.

.3

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Polyesterformmassen gefunden. Des weiteren wurde die Verwendung dieser Polyesterformmassen für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 30 bis 100, bevorzugt 30 bis 99 und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% an thermoplastischen Polyestern.

- 10 Die thermoplastischen Polyester setzen sich zusammen aus 50 bis 100, bevorzugt 70 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall).
- Des weiteren kann die Komponente A) 0 bis 50, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind, enthalten.
- 20 Geeignete Polybutylenterephthalate gehen zurück auf Butan-1,4-diol als aliphatischer Dihydroxyverbindung und Terephthalsäure als aromatischer Dicarbonsäure, wobei bis zu 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch andere aromatische Dicarbonsäuren wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder Isophthal-25 säure oder deren Mischungen oder durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure ode Cyclohexandicarbonsäure ersetzt sein kann. Weiterhin kann Butan-1,4-diol im Polybutylenterephthalat durch z.B. Hexan-1,6-diol und/oder 5-Methyl-pentan-1,5-diol in Mengen bis zu 30 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an eingesetztem Poly-

Die Viskositätszahl des erfindungsgemäßen Polybutylenterephthalats liegt im allgemeinen im Bereich von 80 bis 180 und 35 vorzugsweise von 95 bis 150 ml/g (bestimmt gemäß ISO 1628 in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (1:1) bei 25°C).

butylenterephthalat, ersetzt sein.

Der Carboxylendgruppengehalt der in Frage kommenden Polybutylen40 terephthalate ist in der Regel nicht größer als 60, bevorzugt
nicht größer als 40 und insbesondere nicht größer als 30 mval/kg.
Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. mittels Potentiometrie) bestimmt.

4

Als Polybutylenterephthalate könnne auch Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden, die sich hinsichtlich Viskositätszahl und Carboxylendgruppengehalt unterscheiden.

- 5 Das erfindungsgemäße Polybutylenterephthalat wird nach bekannten Verfahren unter Verwendung von Katalysatoren, die die Umesterungs- und gegebenenfalls auch die Polykondensationsreaktion beschleunigen, erhalten. Geeignet als Katalysatoren sind zum Beispiel Lewis-saure anorganische oder organische Metallverbin-
- 10 dungen, zum Beispiel auf der Grundlage der metallischen Elemente der Gruppen IB, IIB, IVA, IVB, VA, VB oder VIIIB des Periodensystems der Elemente. Beispielsweise kommen die in der Patentschrift US-A 3,936,421 genannten katalytisch aktiven organischen und anorganischen Titan-, Zinn- und Antimonverbindungen in Be-
- 15 tracht. Besonders geeignet sind organische Zinn- und Titanverbindungen wie Zinntetraethyl, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnmaleat oder -laurat sowie Tetrabutylorthotitanat, Tetraoctyltitanat oder Triethanolamintitanat.
- 20 Der Gehalt an Katalysatorverbindungen, wie den genannten, in den erfindungsgemäßen Polybutylenterephthalaten, liegt im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall des verwendeten Katalysators). Bevorzugt sind Polyesterformmassen, in denen das verwendete Poylbutylenterephthalat einen Gehalt an z.B. organischen
- 25 oder anorganischen Titan-, Zinn-, Zink- oder Antimonverbindungen im Bereich von 72 bis 95 und insbesondere von 75 bis 90 ppm aufweist.

Allgemein werden als von Polybutylenterephthalat verschiedene 30 Polyester solche auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylentereph-35 thalate mit 2 und 3 sowie 5 bis 10 C-Atomen in der Alkylenkette des Alkoholteils.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring 40 in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der
aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cyclo10 aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2,
15 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol,
1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol,
1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren
Mischungen bevorzugt.

20 Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2, 3, 5 oder 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, polypropylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt ist PET, welches bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthält.

Die Viskositätszahl der von Polybutylenterephthalat verschiedenen Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vor-30 zugsweise von 60 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppen35 gehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055
hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, 45 bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es möglich, PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polybutylenterephthalat einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um
 Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate 20 nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

25 Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Ver-30 arbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

Des weiteren sind als von PBT verschiedene Ester voll aromatische 35 Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt 40 werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

45 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel (I)

in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 CAtomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom
oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis
10 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch
C1-C6-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als
Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seinen beispielsweise

15

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

20 Di-(hydroxyphenyl) ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

 α, α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

25 Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

30

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

 α, α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2.2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

35 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

40 2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3.4'-Dihydroxybenzophenon,

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

45

oder deren Mischungen bevorzugt.

Der Anteil an vollaromatischen Polyestern an der Komponente A) liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%.

- 5 Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung, die von PBT verschieden sind, sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende
- 10 Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente (A).
- 15 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel[®] (DuPont).
- Die Polyester aus aromatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diol, insbesondere Polybutylenterephthalat, werden bevorzugt in Anlehnung an die DE-A 44 01 055 in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt, indem man

25

- a) in einer ersten Stufe eine aromatische Dicarbonsäure oder deren Ester bzw. esterbildende Derivate mit einem molaren Überschuß einer Dihydroxyverbindung verestert bzw. umestert,
- 30 b) in einer zweiten Stufe das gemäß a) erhaltene
 Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt vorkondensiert und
- c) in einer dritten Stufe das aus b) erhältliche Produkt auf die gewünschte Viskositätszahl polykondensiert, wobei man die
 35 Stufe a) und die Stufe b) des Verfahrens in mindestens zwei Temperaturzonen durchführt.

Die Stufe a) des Verfahrens wird als sogenannte Umesterungs- bzw. Veresterungsreaktion bezeichnet. Diese wird in mindestens zwei,

40 vorzugsweise mindestens drei Temperaturzonen durchgeführt. Die Temperatur der folgenden Zone sollte hierbei 1-40, vorzugsweise 2-30 und insbesondere 5-10°C höher als die Temperatur der vorherigen Zone sein. Der Temperaturbereich für die gesamte Veresterungsreaktion liegt im allgemeinen (je nach Einsatzstoff) bei 165 bis 260, vorzugsweise 170 bis 250 und insbesondere bei 180 bis

9

240°C, der Druck beträgt im allgemeinen von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 und insbesondere von 1 bis 2 bar.

Vorzugsweise führt man die Stufe a) des Verfahrens so aus, daß 5 man in mindestens zwei Temperaturzonen bei weitestgehend gleichen Druckverhältnissen in den einzelnen Zonen arbeitet. Die technischen Voraussetzungen wie Apparaturen (z.B. in Form von Kesselkaskaden) zur Schaffung von unterschiedlichen Temperaturzonen sind dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Einzelheiten 10 hierzu erübrigen.

Die Einsatzstoffe wie Diole und Säuren wurden bereits vorstehend (Komponente A) beschrieben.

- 15 Für die Umsetzung wird üblicherweise ein molarer Überschuß von Diol eingesetzt, um das Estergleichgewicht in der gewünschten Form zu beeinflussen. Die Molverhältnisse Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäureester: Diol betragen üblicherweise 1:1,1 bis 1:3,5 vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,2. Ganz besonders bevorzugt sind Molverhältnisse Dicarbonsäure: Diol von 1:1.5 bis 1:2, sowie
- 20 verhältnisse Dicarbonsäure:Diol von 1:1,5 bis 1:2, sowie Diester:Diol von 1:1,2 bis 1,5.

Es ist jedoch auch möglich mit einem geringeren Überschuß an Diol in der ersten Zone die Esterreaktion durchzuführen und entspre-

- 25 chend in den weiteren Temperaturzonen weitere Mengen Diol zuzugeben. In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens mit drei Temperaturzonen wird das gesamte Diol in 3 Zonen prozentual wie folgt aufgeteilt: 60 bis 85 (1), 10 bis 25 (2) und 5-15 (3), vorzugsweise: 70 bis 80 (1), 10 bis 20 (2), 5 bis 10 (3).
- Die Verweilzeiten betragen für die gesamte Stufe a) 140 bis 300, vorzugsweise von 150 bis 260 und insbesondere von 160 bis 220 Min., die Verweilzeit für die erste Zone beträgt von 100 bis 190, vorzugsweise von 110 bis 150; für die zweite Zone von 65 bis
- 35 140, vorzugsweise von 65 bis 110 Min. Für die bevorzugte Ausführungsform mit 3 Zonen beträgt die Verweilzeit in der 3. Zone 15 bis 45, vorzugsweise 15 bis 30 Min, wobei sich die Verweilzeiten in der 2. Zone entsprechend verringern und in der 1. Zone wie oben ausgeführt beibehalten werden.
- In der bevorzugten Ausführungsform nehmen die Verweilzeiten von der ersten Zone zur dritten Zone im Verhältnis vorzugsweise 6:3:1 ab.

35

Vor der Stufe a) des Verfahrens wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Dihydroxyverbindung zunächst ein Katalysator und anschließend eine (Erd) alkalimetallverbindung zugesetzt.

- Geeignete Katalysatoren sind die bereits vorhergehend beschriebenen Lewis-sauren Metallverbindungen, z.B. die Titan- und Zinnverbindungen wie sie u.a. aus den US 39 36 421, US 43 29 444 Patentschriften bekannt sind. Als bevorzugte Verbindungen seien Tetrabutylorthotitanat und Triisopropyltitanat sowie Zinn-di-octoat genannt. Diese werden in der Stufe a) in Mengen von 65 bis 100, vorzugsweise von 72 bis 95 und insbesondere von 75 bis 90 ppm (bezogen auf das Metall) eingesetzt.
- 15 Zur weiteren Reduzierung des Carboxylendgruppengehaltes des Polyesters kann es vorteilhaft sein, vor der Umsetzung der Ausgangsmonomeren 0,1 bis 10 mmol, vorzugsweise 0,2 bis 0,65 mmol, pro kg Polyester, einer Alkalimetallverbindung oder Erdalkalimetallverbindung (berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall) zuzugeben. Derartige Verbindungen werden in der DE-A 43 33 930 vorgeschlagen. Als bevorzugte Verbindungen seien Natriumcarbonat, Natriumacetat, und Natriumalkoholate, insbesondere Natriummethanolat genannt.
- 25 Die Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukte werden anschließend in die Vorkondensationsstufe b) kontinuierlich überführt.

Diese weist mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier Temperaturzonen auf. Die Temperatur 30 der folgenden Zone liegt hierbei 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 5 bis 20°C höher als die Temperatur der vorherigen Zone. Der Temperaturbereich für die gesamte Vorkondensation liegt im allgemeinen (je nach Einsatzstoffen) bei 220 bis 300, vorzugsweise bei 225 bis 290 und insbesondere bei 240 bis 290°C.

Bevorzugt erfolgt die Vorkondensation in der Weise, daß in der ersten Zone der Druck 0,5 bis 1 bar, vorzugsweise 0,6 bis 0,8 bar beträgt und in der zweiten bzw. letzten Zone 20 bis 200, vorzugsweise 25 bis 150 mbar und insbesondere 50 bis 150 mbar beträgt.

- 40 Technisch kann hierfür z.B. ein senkrecht stehender Rohrbündelreaktor verwendet werden, andere Reaktoren zur Durchführung sind dem Fachmann bekannt.
- Die Verweilzeiten betragen für die gesamte Stufe b) des Verfah-45 rens von 10 bis 80, vorzugsweise von 15 bis 50 und insbesondere von 20 bis 40 Min.

11

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden vier Temperaturzonen verwendet, wobei von Zone zu Zone die Temperatur in den oben beschriebenen Verhältnissen steigt und der Druck von der ersten bis zur vierten Zone innerhalb der beschriebenen Grenzen reduziert wird. Die vierte Zone besteht bei dieser bevorzugten Ausführungsform des Rohrbündelwärmetauschers aus einer Vorrichtung zur Trennung von Dampf- und Flüssigphase (auch als Brüdentrenngefäße bezeichnet), wobei das Verhältnis des Volumens des Trenngefäßes zum Volumen in den Rohren vorzugsweise 5 bis 15: 1,

10 insbesondere 8 bis 13: 1 beträgt.

Die Volumenverhältnisse der ersten drei Zonen sind in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform so gestaltet, daß die erste Zone von 30 bis 60, vorzugsweise 50 %, die zweite Zone von 20 bis 40, vorzugsweise 30 % und die dritte Zone von 10 bis 30, vorzugsweise 20 % anteilig an Volumen(Volumenverhältnisse) ausmachen. Nachstehend sind die Temperaturbereiche, Druckbereiche und Verweilzeiten für die besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeführt:

20

- 1. Zone: Temperatur von 230 bis 270, vorzugsweise von 240 bis 250°C, Druck von 0,6 bis 0,9, vorzugsweise von 0,7 bis 0,9 bar.
- Verweilzeit von 10 bis 30, vorzugsweise von 15 bis 25 Min.
 - Zone: Temperatur von 240 bis 280, vorzugsweise von 250 bis 270°C, Druck von 0,2 bis 0,6, vorzugsweise von 0,3 bis 0,5 bar.

30 Verweilzeit von 5 bis 25, vorzugsweise von 7 bis 15 Min.

3. Zone: Temperatur von 245 bis 290 vorzugsweise von 250 bis 280°C, Druck von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,1 bis 0,25 bar.

Verweilzeit von 5 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 8 Min.

4. Zone: Temperatur von 250 bis 300 vorzugsweise von 252 bis 285°C, Druck von 0,015 bis 0,2, vorzugsweise von 0,025 bis 0,15 bar.

Verweilzeit von 10 bis 30, vorzugsweise von 14 bis 24 Min.

Die vorstehend bei Stufe a) des Verfahrens genannten Katalysatoren und weitere Zusatzstoffe können in den genannten Mengen in die Stufe b) des Verfahrens zudosiert werden.

- 5 Nach der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Polyesterpräpolymer eine Viskositätszahl von 15 bis 50, vorzugsweise von 20 bis 30 ml/g auf, gemessen als 0,5 Gew. Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1) gemäß DIN 53728, Teil 3 (1985) bei 25°C.
- Das Polyesterpräpolymer wird anschließend in die Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens überführt. Diese wird vorzugsweise einstufig durchgeführt bei Temperaturen von 240 bis 290, vorzugsweise von 240 bis 270 und insbesondere 240 bis 265°C. Der Druck beträgt von 0,3 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 2 mbar.

Die Verweilzeiten betragen üblicherweise 30 bis 180, vorzugsweise von 35 bis 150 Min.

Während der Polykondensation kann man vorzugsweise eine Oberflächenerneuerung des Produktes vornehmen. Oberflächenerneuerung bedeutet, daß ständig neues Polymeres an die Oberfläche der Schmelze gelangt, so daß der Austritt des Diols erleichtert wird.

Diese beträgt vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 1,5 bis 6 m^2/kg Produkt und Minute.

Es kann weiterhin von Vorteil sein, auch in dieser Stufe des Ver-30 fahrens Katalysatoren und andere Zusatzstoffe zuzugeben, wie sie vorstehend beschrieben wurden.

Nach der kontinuierlichen Polykondensation weist der Polyester eine Viskositätszahl von 60 bis 180, vorzugsweise von 90 bis 35 160 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß DIN 53728, 3. Teil (1985).

Bei dem beschriebenen Verfahren ist es von Vorteil, wenn man bei 40 Erreichen von mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 95 % und insbesondere 100 % der gewünschten Endviskositätszahl des Polyesters Schmier- und Nukleierungsmittel der Polymerschmelze gemeinsam zugibt, die Schmelze gegebenenfalls nachkondensiert und anschließend austrägt, abkühlt und granuliert. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des Schmiermittels in einer Menge von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 und insbesondere 0,2 bis 0,8 Gew.-% und das Nukleierungsmittel in einer Menge von 0,001 bis 2, vorzugs-

PCT/EP99/03543 WO 99/64515

13

weise von 0,01 bis 1 und insbesondere von 0,03 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente A).

Insbesondere bevorzugt erfolgt die Zugabe in Form einer Suspen-5 sion, wobei man das Nukleierungsmittel vor der Zugabe zur Schmelze gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur im Schmiermittel suspendiert. Je nach Art des eingesetzten Schmiermittels kann es zur Herstellung einer Suspension erforderlich sein, die Mischung aus Schmiermittel und Nukleierungsmittel vorab auf Temperaturen 10 von 30 bis 150, vorzugsweise von 60 bis 130°C zu erhitzen und anschließend zur Polymerschmelze zuzugeben.

Als Beispiel hierfür seien niedermolekulare Polyethylenwachse genannt, welche bekanntlich bei Raumtemperatur in fester Form vor-15 liegen und zur Herstellung einer Suspension mit dem Nukleierungsmittel erhitzt werden müssen.

Die Zugabe von Schmier- und Nukleierungsmittel erfolgt vorzugsweise während der Polykondensation bei Erreichen von mindestens 20 80 % der gewünschten Endviskositätszahl. Geeignete Polykondensationsvorrichtungen sind dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Schmelze aus dem Polykondensationsreaktor austragen, über geeignete Vorrichtungen, z.B. Dosier-25 pumpe mit Heizung, die Mischung aus Schmier- und Nukleierungsmittel zugeben und die Polymerschmelze anschließend in z.B. ein Sulzerrohr überführen und auf die gewünschte Endviskositätszahl kondensieren, wobei eine Homogenisierung der Schmelze erfolgt, und anschließend austragen, kühlen und granulieren.

Geeignete Schmiermittel sind niedermolekulare Polyethylenwachse, welche vorzugsweise funktionelle Gruppen, wie Glycidyl- und/oder Carboxylgruppe enthalten können, mit einem mittleren Molekulargewicht $M_{\rm n}$ (Zahlenmittel) von 500 bis 20 000, vorzugsweise 1 000 bis 35 10 000, insbesondere 1 000 bis 5 000 und ganz besonders 1 000 bis 3 000 g/mol.

Das Molekulargewicht wird üblicherweise durch Gelpermeations. chromatografie (GPC) mit LDPE-Standard bestimmt. Die Schmelz-40 viskosität beträgt vorzugsweise von 10 bis 10 000, vorzugsweise 100 bis 5 000, insbesondere 100 bis 3 000 und ganz besonders 100 bis 2 000 mm²/g (gemäß DIN 51 562) bei einer Temperatur von 120°C.

30

Bei den säure- oder epoxygruppenhaltigen Polyethylenen kann es sich um Copolymere von Ethylen mit α,β -ungesättigten Säure- oder Epoxyverbindungen handeln oder auch um Polyethylene auf die Säure- oder Epoxyverbindungen aufgepfropft werden.

- Die Polyethylene können nach dem Hoch-, Mittel- oder Niederdruckverfahren hergestellt werden. Es können sowohl Polyethylene hoher Dichte (HDPE) (Bereich von 0,94 bis 0,97 g/cm³), bevorzugt hergestellt nach dem sog. Phillips-Verfahren (Mitteldruckverfahren),
- 10 als auch Polyethylene niedriger Dichte (LDPE) (Bereich von 0,91 bis 0,94 g/cm³), insbesondere lineare Polyethylene niedriger Dichte, bevorzugt hergestellt nach dem Gasphasenverfahren, eingesetzt werden.
- 15 Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymere sind dem Fachmann bekannt (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 169-175).
- Geeignete Produkte sind im Handel unter dem Warenzeichen Luwax® 20 (BASF AG), Hoechst-Wachs® PED 191 oder H12 (Hoechst AG) sowie Poligen® EAS-1 (BASF AG) erhältlich.

Weitere Schmiermittel sind Ester oder Amide gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, 30 Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein, wobei 35 nicht alle OH-Gruppen verestert sein müssen. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- 40 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di (6-Aminohexyl) amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Ethylendiamindi-
- 45 stearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

5 Als Nukleierungsmittel eignen sich insbesondere Mineralien aus der Gruppe der Alkali und/oder Erdalkali(alumo)silikate, bevorzugt aus der Gruppe der Inselsilikate oder Schichtsilikate.

Es können alle möglichen Verbindungen wie Hydroxide, Carbonate, 10 Hydroxycarbonate, Sulfate, Silikate sowie Phosphate und Phosphonate verwendet werden.

Insbesondere sind Magnesiumsilikate in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen geeignet, wobei Talkum bevorzugt ist.

- Typische Zusammensetzungen von Talkum sind üblicherweise durch Elementaranalyse bestimmbar und enthalten als wesentliche Bestandteile SiO_2 , MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO (nach Verbrennen).
- 20 Insbesondere bevorzugtes Nukleierungsmittel ist Talkum, welches vorzugsweise eine Teilchengröße (d_{90} -Wert) kleiner als 150 μ m, vorzugsweise kleiner 100 μ m und insbesondere kleiner 50 μ m, aufweist.
- 25 Als weitere geeignete Nukleierungsmittel seien Alkali- oder Erdalkalisalze von organischen oder anorganischen Säuren genannt wie beispielsweise Natriumantimonat, Calciumstearat, Natriumterephthalat, Calciumcitrat sowie Metallasäuren (basische Säuren) des Titans oder Wolframs.
- Geeignete Derivate von anorganischen Säuren sind vorzugsweise Phosphorsäurederivate, wobei Natriumphenylphosphinat, Zinkphosphat, Calcium (bis -3,5-Ditertbutylethylphosphonat (Irganox® 1425 der Firma Ciba Geigy AG) sowie Tetrakis (2,4-ditertbutylphosphonit) phenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit) besonders bevorzugt sind.
- Als Komponente B) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifier, Elastomere oder Kautschuke 40 bezeichnet) enthalten.

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren,

45 Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

16

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

10 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-15 Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, He-

- 20 xa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tri-
- 25 cyclo(5.2.1.0.^{2.6})-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl (meth) acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser

- 40 Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln II oder III oder IV oder V zum Monomerengemisch
- 45 in den Kautschuk eingebaut

$$R^1C$$
 (COOR²) =C (COOR³) R^4

(II)

(III)

10

$$CHR^{7} = CH - (CH2)m - O - (CHR6)g - CH - CHR5$$
(IV)

$$CH_2 = CR^9 - COO - (-CH_2)_p - CH - CHR^8$$
 (V)

20 wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 25 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether

Bevorzugte Verbindungen der Formeln II, III und V sind Maleinsäu-30 re, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und

35 werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeich-

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/

40 oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth) acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus 45 50 bis 98,

insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

10

- 0,1 bis 40, 18 insbesondere 0.3 bio 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Moth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und
- 5 T DIS-95, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere ein-

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an 15 sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise, durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Her-20 stellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber sol-25 che mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zug-

- 30 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyle-
- 35 thern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymeri-

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur 40 von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

45 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch

Polymerication von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylatyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere

5 Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-,

10 latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen

15

$$CH_{2} = C - X - N - C - R^{12}$$

20 eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

25

- Wasserstoff, eine C_1 bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe,
- Wasserstoff, eine C_1 bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 bis C_{12} -Aryl-30
 - R^{13} eine C_1 bis C_8 -Alkyl- oder C_6 bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein

35

eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 -C₁₂-Arylengruppe oder

40

O-Z oder NH-Z und Y

eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - bis C_{12} -Arylengruppe. 45

20

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

- 10 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.
- Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweize werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindun-
- Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch un35 gesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat,
 Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt
 es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomerer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US40 PS 4 148 846 verwiesen.

30 gen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über

chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

5

	TYP	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
10	I'	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethyl- hexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
	II'	wie I' aber unter Mitver- wendung von Vernetzern	wie I'
15	111,	wie I' oder II'	n-Butylacrylat, Ethyl- acrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
20	IV'	wie I' oder II'	wie I' oder III' aber un- ter Mitverwendung von Mo- nomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin be- schrieben
25	v'	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I' und II' für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I' oder IV' für die Hülle beschrieben

Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzäh30 modifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im 35 Handel erhältlich.

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacry-45 lat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylatoder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Buta-

PCT/EP99/03543

dienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

- 5 Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.
- Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, 10 der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

- Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 30 und bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% an einem Flammschutzmittel oder einer Flammschutzmittelkombination enthalten.
- 20 Als Flammschutzmittel sind zum Beispiel halogenhaltige Verbindungen, wie im Kunststoff-Handbuch 3/1, Hrsg. G.W. Becker, D. Braun, Hanser-Verlag, 1992, München, Seiten 31 bis 35 beschrieben, oder solche auf der Basis von Stickstoff- oder organischen oder anorganischen Phosphorverbindungen, zum Beispiel Triphenylphosphin-25 oxid, geeignet.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Formmassen faser- oder teilchenförmige Füllstoffe (Komponente D)) enthalten.

30 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien z.B. Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 %, 35 insbesondere 20 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings 40 oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

45
Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel

23
$$(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4 10 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl-15 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew. % 20 (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der 25 Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8: 1 bis 35: 1, bevorzugt von 8: 1 bis 11: 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, 35 Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäß verwendbaren thermoplastischen Formmassen weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel 40 gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten, deren Anteil in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt.

24

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt."

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien ver-10 schiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ul15 tramarineblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden, sowie pulverförmige Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Beispiele für letztere sind Mineralien, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat (Wollastonit), Aluminiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer und Feldspat. Der Anteil derartiger Füll- und Farbstoffe beträgt im allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis 10 Gew.-% und insbesondere bis zu 5 Gew.-%.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminium-25 oxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fett30 säuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Esterderivate (z.B. Stearylstearat oder Pentaerythrittetrastearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bisstearylamid), welche vorzugsweise in Mischung mit 1,6-Hexandiol eingesetzt werden.

35

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid und o- und p-Tolylethylsulfonamid genannt.

40

45

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese 5 werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt 10 in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d50 (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μ m, insbesondere von 0,1 bis 5 µm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen yon fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in 15 eine Polyesterschmelze erzielen.

Zur besseren Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Polyester sind Minerale und Füllstoffe gegebenenfalls mit einem Haftvermittler ausgerüstet. Bevorzugt sind Glycidyl-, Vinyl- und Amino-20 alkyltrialkoxysilane.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schnecken-

25 extrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtempe-30 raturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere auch durch ein ausgezeichnetes Bruchdehnungsverhalten, aus. Vergilbungseffekte treten bei den

- 35 erfindungsgemäßen Formmassen selbst bei längerer intensiver Belichtung oder bei Wärmelagerung entweder überhaupt nicht oder nur in geringem Umfang auf. Molekulare Abbaureaktionen des Polymergerüstes, die regelmäßig ihren Niederschlag in einer Änderung der Viskositätszahl finden, werden ebenfalls nur untergeordnet be-
- 40 obachtet. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen zudem ein einwandfreies Oberflächenverhalten und können zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich, eingesetzt werden. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -
- 45 halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse

PCT/EP99/03543

26

für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

Die vorliegende Erfindung wird anhand von Beispielen näher, 5 erläutert.

Beispiele:

WO 99/64515

Allgemeine Versuchsvorschrift

10

In einer kontinuierlichen Weise wurden 881,8 g (Dimethylterephthalat) DMT und 563,7 g 1,4-Butandiol (BDO) in eine Reaktionszone eingespeist. In das Butandiol wurde dabei kontinuierlich vor Kontaktieren des DMT Tetrabutylorthotitanat (TBOT) und 99 Mikroliter 15 einer 30 Gew.-% Lösung von NaOCH3 in Methanol eingemischt.

Die Temperatur in der ersten Reaktionszone betrug 185°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 182 min.

20 Die Temperatur in der zweiten Reaktionszone betrug 205°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 63 min.

Die Temperatur in der dritten Reaktionszone betrug 210°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 40 min.

25

Die hierbei anfallenden Destillate, welche BDO, DMT, THF und Wasser enthielten, wurden in einem Kolonnensystem getrennt, wobei DMT und BDO in die Reaktion zurückgeführt wurden. Mit einem Umsatz von 93 % wurde das Umesterungsprodukt einem senkrecht 30 stehenden Rohr zugeführt, das in vier Heizzonen unterteilt war.

Die Temperatur in der vierten Reaktionszone betrug 247°C bei einem Druck von 700 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 22 min.

35 Die Temperatur in der fünften Reaktionszone betrug 252°C bei einem Druck von 400 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 11 min.

Die Temperatur in der sechsten Reaktionszone betrug 255°C bei einem Druck von 150 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 40 5 min.

Die Temperatur in der siebten Reaktionszone betrug 256°C bei einem Druck von 30 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 18 min.

27

Das überschüssige BDO und die Reaktionsprodukte wie THF, und Wasser wurden am oberen Ende des Reaktionsrohres abgetrennt. Das Vorkondensat wurde ohne weitere Zugabe von Katalysatoren in einen Polykondensationsreaktor (Zone 8) überführt.

5

Die Temperatur in der achten Reaktionszone betrug 257°C bei einem Druck von 0,4 mbar, einer mittleren Verweilzeit von 115 min und einer Oberflächenerneuerung von 4 m²/h*kg PBT.

10 Angaben zur verwendeten Menge an Tetrabutylorthotitanat sowie zu den mechanischen und rheologischen Eigenschaften sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Verarbeitung zu Formteilen

15

Die gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift erhaltenen Produkte wurden im Spritzguß zu den für die Zähigkeitsprüfungen benötigten Formkörpern verarbeitet. Die Massetemperatur betrug 260°C.

20 Die Viskositätszahl wurde bei 25°C an einer 0,5 % Lösung des Polymeren in einem 1:1-Gemisch aus Phenol/o-Dichlorbenzol gemessen.

Die Belichtung wurde nach DIN 53387 an der spritzgegossenen Rundscheibe bei Belichtung mit einer Intensität von 60 W/m² mit Licht 25 der Wellenlänge von 290 bis 400 nm im UV-Belichtungsgerät (Heraeus X1200 CPS) über 2 000 h durchgeführt.

Die Vergilbung wurde nach DIN 5033 an der belichteten Rundscheibe gemessen und mit der unbelichteten Probe verglichen. Die Messung 30 erfolgte in Reflektion mit Normlicht D65 unter einem Beobachtungswinkel von 10°. Angegeben ist der Yellowness-Index YI = (131,84*x-116-46*z)/Y.

Die Schlagzähigkeit wurde im Schlagbiegeversuch nach ISO 179 am 35 Probekörper 1eA bei 23°C gemessen.

Die Bruchdehnung wurde gemäß ISO 527 an Probekörpern, die gemäß ISO 3167 hergestellt worden waren, gemessen.

Tabelle

	Versuch ^{a)}	V-1b)	V-2b)	1	2
5	Titangehalt (ppm (Ti)/mg (TBOT))	110/782	50/355	80/569	75/533
	Viskositätszahl (ml/g)	131	121	133	130
	Viskositätszahl (ml/g)c)	75	80	101	100
	Schlagzähgkeit (kJ/m²)	6,1	5,7	6,2	6,1
0	Schlagzähigkeit (kJ/m²)c)	3,8	3,8	5,4	5,2
	Gelbwert	10,3	10,2	10,5	10,3
	Gelbwert nach Belichtung	58	40	42 .	41
	Bruchdehnung (%)	81	54	83	79
15	Bruchdehung (%)d)	8	12	14	15

- a) Die Temperatur in der siebten Reaktionszone betrug für Versuch V-2, abweichend von der allgemeinen Versuchsvorschrift, 259°C, der Druck betrug 25 mbar.
- b) Vergleichsversuch
- 20 c) gemessen nach 42 Tagen bei 85°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 85 %
 - d) gemessen nach 28 Tagen bei 150°C

25

30

35

40

5

10

15

30

Patentansprüche

- 1. Thermoplastische Polyesterformmassen, enthaltend
 - A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus
 - a₁) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und
 - a₂) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind,
- B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzähmodifiern,
 - C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammschutzmitteln,
- 20 D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und
 - E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen,
- wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis 25 E) stets 100 ergibt.
 - 2. Thermoplastische Polyesterformmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl im Bereich von 80 bis 180 ml/g, bestimmt gemäß ISO 1628, verwendet.
- Thermoplastische Polyesterformmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an organischen oder anorganischen Titan- oder Zinnverbindungen im Bereich von 72 bis 90 ppm (bezogen auf das Metall) verwendet.
- 4. Thermoplastische Polyesterformmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a₂) Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat verwendet.
 - 5. Verwendung der thermoplastischen Polyesterformmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 für die Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.
- Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Polyesterformmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER C08L67/02 C08G63/85		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	otlen and IDC	, '
	SEARCHED	ation and IPC	
	ocumentation searched (classification system followed by classificati	on symbols)	
IPC 6	COSL COSG		r '
Dogumental	10		
Cocumenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	arched
Electronia d	lete have a considered during the leteration		
Electronic o	ata base consulted during the International search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)
			:
6 8000	ENTO CONCIDENTO TO BE DELEMANT		
Category '	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	avont nanada	***
Calagory	Shaker of decement, with indication, where appropriate, of the re-	evani passages	Relevant to claim No.
Х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1,3,5,6
	vol. 018, no. 615 (C-1277),		2,0,0,0
	24 November 1994 (1994-11-24) & JP 06 234909 A (KURARAY CO LTD	,	• •
	23 August 1994 (1994-08-23)	, , ,	
	abstract		
X	EP 0 812 818 A (TIOXIDE SPECIALT	IES LTD)	1,3,5,6
	17 December 1997 (1997-12-17)	•	
	page 4, line 5 - line 14; claims	1-20	
Α	EP 0 802 225 A (HUELS CHEMISCHE	VERKE AG)	' 1 - 6
	22 October 1997 (1997-10-22) abstract; claim 1; table 1		
	abstract, traini 1, table 1		
			•
Funt	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
	tegories of cited documents :	"T" later document published after the inte	ernational filing date
consid	ant defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	eory underlying the
tiling d		"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno	claimed invention
which	int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do	cument is taken alone
"O" docume	n or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or me	ventive step when the ore other such docu-
other n	neans int published prior to the international filling date but han the priority date claimed	ments, such combination being obvio in the art.	
	actual completion of the international search	"&" document member of the same patent	
		Date of mailing of the international se	акі івроп
	1 September 1999	29/09/1999	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Doccekon	.*
	Fax: (+31-70) 340-3016	Decocker, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

r T/EP 99/03543

	Patent document ad in search report	t	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JF	06234909	Α .	23-08-1994	NONE	
EF	0812818	A	17-12-1997	AU 2363597 A BR 9703577 A CA 2207111 A CZ 9701762 A GB 2314081 A HU 9701024 A JP 10081646 A NO 972645 A PL 320469 A US 5866710 A	18-12-1997 10-11-1998 11-12-1997 13-05-1998 17-12-1997 02-03-1998 31-03-1998 12-12-1997 22-12-1997 02-02-1999
EI	P 0802225	A	22-10-1997	DE 19614871 A BR 9701811 A CA 2202573 A JP 10036642 A US 5762849 A	23-10-1997 29-09-1998 16-10-1997 10-02-1998 09-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intrinationales Aktenzeichen Fui/EP 99/03543

A KI 400		 	
IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C08L67/02 C08G63/85		
	Ŷ-		,
Nach der in	iternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	,	1
	RCHIERTE GEBIETE	sallikation und der IPK	
Recherchie	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ole)	
IPK 6	COBL COBG		
	1 1 James 11 1		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
	:		¥.
	·	•	0
C. ALS W	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	•		Dett. Anspired 141.
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1,3,5,6
	vol. 018, no. 615 (C-1277),		1,3,3,0
	24. November 1994 (1994-11-24)		•
	& JP 06 234909 A (KURARAY CO LTD) 23. August 1994 (1994-08-23)	, ·	
	Zusammenfassung		· ·
X			*
^	EP 0 812 818 A (TIOXIDE SPECIALTI 17. Dezember 1997 (1997-12-17)	ES LID)	1,3,5,6
	Seite 4, Zeile 5 - Zeile 14; Ansp	rüche	.'.
	1-20	•	
A ·	EP 0 802 225 A (HUELS CHEMISCHE W	IERKE AC)	1-6
	22. Oktober 1997 (1997-10-22)		1-0
	Zusammenfassung; Anspruch 1; Tabe	elle 1	
			
	·		
Weit entn	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie	
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	t worden ist und mit der
aber n	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidlert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	r zum Verständnis des der
Anmel	dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedei	ulung; die beanspruchte Erfindung
	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ni m Recherchenbericht genannen Veröffentlich von beloeft	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	
soll od ausgel	on im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt)	manning and date of the deliber of the day	ten perditerid benachtet
eine B	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffer	Michung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
2	1. September 1999	29/09/1999	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Decocker, L	.*

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentli- gen. die zur selben Patentfamille gehören

In* nationales Aktenzeichen

· + υ Γ/ΕΡ 99/03543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
JP 062'34909	Α	23-08-1994	KEINE		
EP 0812818	· A	17-12-1997	AU 2363597 A BR 9703577 A CA 2207111 A CZ 9701762 A GB 2314081 A HU 9701024 A JP 10081646 A NO 972645 A PL 320469 A US 5866710 A	18-12-1997 10-11-1998 11-12-1997 13-05-1998 17-12-1997 02-03-1998 31-03-1998 12-12-1997 22-12-1997 02-02-1999	
EP 0802225		22-10-1997	DE 19614871 A BR 9701811 A CA 2202573 A JP 10036642 A US 5762849 A	23-10-1997 29-09-1998 16-10-1997 10-02-1998 09-06-1998	

- 5. An absorbent structure in the form of a diaper, catamenial or pantiliner, characterized in that it contains an odor-controlling amount of the composition of Claim 1.
- 6. An absorbent structure according to Claim 5 comprising a cohesive mixture in the form of particles or aggregates, said particles or aggregates having a size, by sieve analysis, greater than 200 microns, said particles comprising:
 - (a) at least 20% by weight of said particulate odor-controlling agent comprising a mixture of activated carbon and one or more of said intermediate ratio or high ratio zeolites, or mixtures thereof;
 - (b) at least 40% by weight of said absorbent gelling material; and
 - (c) a water-soluble or water-dispersible binder material, preferably hydroxypropyl cellulose.
 - 7. A process for affixing particulate odor-controlling agents to particles of absorbent gelling materials, comprising contacting said absorbent gelling materials with said odor-controlling agents in the presence of a water-soluble or water-dispersible binder material, said process being carried out in the presence of water in a fluidized bed apparatus.

SUBSTITUTE SHEET IPEAUS

; == :



Thermoplastic polyester molding compositions with improved stability

- The present invention relates to thermoplastic polyester molding compositions with improved stability and comprising
 - A) from 30 to 100% by weight of polyesters, formulated from

10

a₁) from 50 to 100% by weight of polybutylene terephthalate with a content in the range from 65 to 100 ppm (based on the metal) of an inorganic or organic metallic Lewis acid compound, and

15

- a₂) from 0 to 50% by weight of polyesters which differ from polybutylene terephthalate,
- B) from 0 to 40% by weight of impact modifiers,
 - C) from 0 to 30% by weight of flame retardants,
 - D) from 0 to 50% by weight of fillers, and

25

E) from 0 to 20% by weight of other additives,

where the total of the percentages by weight of components A) to $^{\rm E)}$ is always 100.

The invention also relates to the use of the abovementioned polyester molding compositions for producing fibers, films and moldings.

35

Polyesters have low water absorption and good dimensional stability and solvent resistance.

Blends of polyesters with other additives, and also processes for their preparation, have been known for a long time. Among the polyesters, polybutylene terephthalate is particularly frequently utilized due to its good mechanical and rheological properties and its ability to be processed more cost-effectively than other polyesters.

45

The preparation of polybutylene terephthalates may in principle be divided into two steps, transesterification and polycondensation. Both of these steps are generally carried out in the presence of a catalyst. The catalysts employed

5 particularly frequently are titanium compounds, preferably those which are soluble in 1,4-butanediol, for example titanium alcoholates, which can promote both the transesterification reaction and the polycondensation reaction (see also Kunststoff-Handbuch 3/1, ed. G.W. Becker, D. Braun,

10 Hanser-Verlag, 1992, Munich, pages 12 - 23).

US Patents 3,936,421 and 4,329,444 describe antimony compounds, tin compounds and titanium compounds as suitable catalysts for preparing polybutylene terephthalate. Examples of suitable compounds are dibutyltin oxide, tetraethyltin, dibutyltin dichloride, dibutyltin maleate and dibutyltin laurate, antimony oxide and also tetrabutyl orthotitanate, tetraoctyl titanate and triethanolammonium titanate. The documents mentioned disclose a range of from 0.001 to 0.5% by weight as a suitable amount of catalyst (this corresponds to a proportion of from 1.4 to 700 ppm, based on the metal if the catalyst is a tetraorthotitanate). If the amount of catalyst is too low, however, there is a sustained deterioration in the space-time yield, so that the preparation of, for example, polybutylene terephthalate on an industrial scale is no longer useful from an economic point of view.

Commercially available polyester molding compositions, based, for example, on polybutylene terephthalate, show yellowing, in particular when they are heat-aged and when they are exposed to light. This behavior of the material necessarily limits the range of application of the resulting molding compositions to applications where the coloring or pigmentation is of only subordinate significance.

In addition, degradation reactions in the polymer material occur on storage in damp conditions, e.g. storage at high humidity, and this can cause weakening of mechanical properties.

It would therefore be desirable to be able to utilize polybutylene terephthalates which are accessible by conventional processes with comparable productivities, and at the same time do not have the disadvantages mentioned.

40

It is an object of the present invention to find polyester molding compositions based on polybutylene terephthalate which resist yellowing, even in long-term testing, in particular on heating or irradiation, and which do not degrade even after prolonged storage in damp conditions.

We have found that this object is achieved by means of the polyester molding compositions described at the outset. The use of these polyester molding compositions for producing films, 10 fibers and moldings has also been found.

The novel molding compositions comprise, as component A), from 30 to 100% by weight, preferably from 30 to 99% by weight and particularly preferably from 30 to 70% by weight, of thermoplastic polyesters.

The thermoplastic polyesters composed of from 50 to 100% by weight, preferably from 70 to 90% by weight and particularly preferably from 70 to 80% by weight, of polybutylene terephthalate with a content in the range from 65 to 100 ppm (based on the metal) of an inorganic or organic metallic Lewis acid compound.

- 25 Component A) may also comprise from 0 to 50% by weight, preferably from 10 to 30% by weight and particularly preferably from 20 to 30% by weight, of polyesters which differ from polybutylene terephthalate.
- 30 Suitable polybutylene terephthalates derive from 1,4-butanediol as aliphatic dihydroxy compound and from terephthalic acid as aromatic dicarboxylic acid, where up to 10 mol % of the aromatic dicarboxylic acid may have been replaced by other aromatic dicarboxylic acids, such as 2,6-naphthalenedicarboxylic acid or
- isophthalic acid or mixtures of these, or by aliphatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids, such as adipic acid, azelaic acid or cyclohexanedicarboxylic acid. It is also possible for amounts of up to 0.75% by weight of the 1,4-butanediol in the polybutylene terephthalate, based on the total weight of
- polybutylene terephthalate used, to have been replaced by 1,6-hexanediol and/or 5-methyl-1,5-pentanediol.

The viscosity number of the polybutylene terephthalate according to the invention is generally in the range from 80 to 180 ml/g and preferably from 95 to 150 ml/g (determined in accordance with

ISO 1628 in a 0.5% strength by weight solution in a phenol/o-dichlorobenzene mixture (1:1) at 25°C).

- The carboxyl end group content of possible polybutylene terephthalates is generally not more than 60 mval/kg, preferably not more than 40 mval/kg and in particular not more than 30 mval/kg. The carboxyl end group content is usually determined by titration methods (e.g. using potentiometry).
- The polybutylene terephthalates used may also be mixtures of compounds of this type which differ in their viscosity numbers and carboxyl end group contents.
- The polybutylene terephthalate according to the invention is prepared by known processes using catalysts which accelerate the transesterification reaction and, if desired, also the polycondensation reaction. Examples of suitable catalysts are inorganic or organic metal Lewis acid compounds, for example based on the metallic elements of groups IB, IIB, IVA, IVB, VA, VB or VIIIB of the Periodic Table. Examples of possible catalytically active organic and inorganic titanium compounds, tin compounds and antimony compounds are mentioned in US Patent 3,936,421. Particularly suitable compounds are organic tin compounds and organic titanium compounds, such as tetraethyltin, dibutyltin dichloride, dibutyltin maleate, dibutyltin laurate, and also tetrabutyl orthotitanate, tetraoctyl titanate and triethanolammonium titanate.
- 30 The amount of the catalyst compounds, such as those mentioned, present in the polybutylene terephthalates according to the invention is in the range from 65 to 100 ppm (based on the metal of the catalyst used). Preference is given to polyester molding compositions in which the amount of, for example, organic or inorganic compounds of titanium, of tin, of zinc or of antimony in the polybutylene terephthalate used is in the range from 72 to 95 ppm and in particular from 75 to 90 ppm.
- The polyesters used which differ from polybutylene terephthalate

 40 are generally those based on aromatic dicarboxylic acids and on
 an aliphatic or aromatic dihydroxy compound.
- A first class of preferred polyesters is that consisting of polyalkylene terephthalates having 2 and 3, and also from 5 to 10, carbon atoms in the alkylene chain of the alcohol moities.

Polyalkylene terephthalates of this type are known per se and are described in the literature. Their main chain contains an aromatic ring derived from the aromatic dicarboxylic acid. The aromatic ring may also have substitution, e.g. by halogen, such as chlorine and bromine, or by C₁-C₄-alkyl, such as methyl, ethyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl or tert-butyl.

These polyalkylene terephthalates may be prepared by reacting aromatic dicarboxylic acids, or their esters or other

10 ester-forming derivatives, with aliphatic dihydroxy compounds in a manner known per se.

Preferred dicarboxylic acids which may be mentioned are

2,6-naphthalenedicarboxylic acid, terephthalic acid and
isophthalic acid, or mixtures of these. Up to 30 mol % of the
aromatic dicarboxylic acids, preferably not more than 10 mol %,
may have been replaced by aliphatic or cycloaliphatic
dicarboxylic acids, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic
acid, dodecanedioic acids and cyclohexanedicarboxylic acids.

Among the aliphatic dihydroxy compounds, preference is given to diols having 2, 3, 5 or 6 carbon atoms, in particular 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-hexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol and neopentyl glycol and mixtures of these.

Particularly preferred polyesters which may be mentioned are polyalkylene terephthalates which derive from alkanediols having 30 2, 3, 5 or 6 carbon atoms. Among these, particular preference is given to polyethylene terephthalate and polypropylene terephthalate or mixtures thereof. Another preferred polyester is PET which comprises, as other monomer units, up to 1% by weight, preferably up to 0.75% by weight, of 1,6-hexanediol and/or 5-methyl-1,5-pentanediol.

The viscosity number of the polyesters which differ from polybutylene terephthalate is generally in the range from 50 to 220, preferably from 60 to 160 (measured in a 0.5% strength by weight solution in a phenol/o-dichlorobenzene mixture with a weight ratio of 1:1 at 25°C in accordance with ISO 1628).

Particular preference is given to polyesters whose carboxyl end group content is up to 100 mval/kg, preferably up to 50 mval/kg and in particular up to 40 mval/kg. Polyesters of this type may be prepared, for example, by the process of DE-A 44 01 055. The

carboxyl end group content is usually determined by a titration method (e.g. potentiometry).

- Preferred molding compositions comprise, as component A), a

 mixture of polyethylene terephthalate (PET) and polybutylene
 terephthalate (PBT). The proportion of polyethylene terephthalate
 in the mixture is preferably up to 50% by weight, in particular
 from 10 to 30% by weight, based on 100% by weight of A).
- It is also possible to use recycled PET materials (also known as PET scrap) in a mixture with polybutylene terephthalate.

For the purposes of the invention, recycled materials are generally:

- Post-industrial recycled materials: these are production wastes from polycondensation or from processing, e.g. sprues from injection molding, start-up products from injection molding or extrusion or edge trims from extruded sheets or films.
- 2) Post-consumer recycled materials: these are plastic items which have been collected and reclaimed after use by the consumer. In quantity terms, by far the most important items are blow-molded PET bottles for mineral water, soft drinks and juices.
- Both types of recycled material may be used either as regrind or in the form of pellets. In the latter case, the crude recycled materials, after separation and purification, are melted in an extruder and pelletized. This mostly facilitates handling, free-flowing properties and metering for further stages of processing.

Use may be made of recycled materials either as pellets or in the form of regrind. The maximum edge length should be 6 mm, preferably less than 5 mm.

Due to hydrolytic cleavage of polyesters during processing (resulting from traces of moisture) it is advisable to predry the recycled material. The residual moisture content after drying is preferably from 0.01 to 0,7%, in particular from 0.2 to 0.6%.

20

7

Other esters differing from PBT which may be mentioned are fully aromatic polyesters deriving from aromatic dicarboxylic acids and aromatic dihydroxy compounds.

5 Suitable aromatic dicarboxylic acids are the compounds described above under the polyalkylene terephthalates. Preference is given to the use of mixtures of from 5 to 100 mol % of isophthalic acid and from 0 to 95 mol % of terephthalic acid, in particular mixtures of from about 50 to about 80% of terephthalic acid with from 20 to about 50% of isophthalic acid.

The aromatic dihydroxy compounds preferably have the formula (I)

20 where Z is an alkylene or cycloalkylene group having up to 8 carbon atoms, an arylene group having up to 12 carbon atoms, a carbonyl group, a sulfonyl group, oxygen or sulfur or a chemical bond, and m is from 0 to 2. The phenylene groups of the compounds I may also carry C₁-C₆-alkyl, alkoxy, fluorine, chlorine or
25 bromine as substituents.

Examples of parent compounds of this type are

dihydroxybiphenyls,

di (hydroxyphenyl) alkanes,

di (hydroxyphenyl) cycloalkanes,

di(hydroxyphenyl) sulfides,

35 di(hydroxyphenyl) ethers,

di(hydroxyphenyl) ketones,

di(hydroxyphenyl) sulfoxides,

 α, α' -di(hydroxyphenyl)dialkylbenzenes,

di(hydroxyphenyl) sulfones, di(hydroxybenzoyl)benzenes,

resorcinol and

hydroquinone, and also the ring-alkylated and ring-halogenated derivatives of these.

- 45 Among these, preference is given to
 - 4,4'-dihydroxybiphenyl,

- 2,4-di(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutane
- α, α' -di(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzene,
- 2,2-di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propane and
- 5 2,2-di(3'-chloro-4'-hydroxyphenyl)propane,

and 'also in particular

- 2,2-di(4'-hydroxyphenyl)propane
- 2,2-di(3',5-dichlorodihydroxyphenyl)propane,
 - 1,1-di(4'-hydroxyphenyl)cyclohexane,
 - 3,4'-dihydroxybenzophenone,
 - 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone and
- 15 2,2-di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propane

or mixtures of these.

The proportion of fully aromatic polyesters in the component A) is generally in the range from 0 to 50% by weight, preferably from 10 to 30% by weight.

For the purposes of the present invention, polyesters which
differ from PBT include polycarbonates which are obtainable by
polymerizing aromatic dihydroxy compounds, in particular
2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) or its
derivatives, e.g. with phosgene. Corresponding products are known
per se and are described in the literature and are to a large
extent commercially available. The amount of the polycarbonates
is up to 50% by weight, preferably up to 30% by weight, based on
100% by weight of component (A).

It is, of course, also possible to use polyester block

35 copolymers, such as copolyetheresters. Products of this type are known per se and are described in the literature, e.g. in US-A 3 651 014. Corresponding products are also available commercially, for example Hytrel® (DuPont).

The preparation of the polyesters made from an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic diol, in particular polybutylene terephthalate, is preferably carried out in a continuous process based on DE-A 44 01 055, by

- a) in a first step, esterifying or transesterifying an aromatic dicarboxylic acid or ester-forming derivatives and/or esters thereof with a molar excess of a dihydroxy compound,
- 5 b) in a second step, precondensing the transesterification or esterification product obtained in a), and
- c) in a third step, polycondensing the product obtainable from
 b) to the desired viscosity number, where step a) and step b)
 of the process are carried out in at least two temperature
 zones.
- Step a) of the process is termed a transesterification or esterification reaction. This is carried out in at least two, preferably at least three, temperature zones. The temperature of each subsequent zone here should be from 1 to 40°C, preferably from 2 to 30°C and in particular from 5 to 10°C higher than that of the preceding zone. The temperature range for the entire esterification reaction is generally (depending on the starting material) from 165 to 260°C, preferably from 170 to 250°C and in particular from 180 to 240°C, and the pressure is generally from 1 to 10 bar, preferably from 1 to 4 bar and in particular from 1 to 2 bar.

Step a) of the process is preferably carried out in such a way that at least two temperature zones operate under very substantially identical pressure conditions. The technical requirements, such as apparatuses (e.g. in the form of reactor 30 cascades) for creating different temperature zones are known to the person skilled in the art, and further details are therefore not required here.

The starting materials, such as diols and acids, have been described above (component A).

A molar excess of diol is usually used for the reaction in order to have the desired effect on the ester equilibrium. The molar ratios of dicarboxylic acid/dicarboxylic ester: diol are usually from 1:1.1 to 1:3.5, preferably from 1:1.2 to 1:2.2. Very particular preference is given to molar ratios of dicarboxylic acid:diol of from 1:1.5 to 1:2, and also of diester:diol of from 1:1.2 to 1.5.

However, it is also possible to carry out the ester reaction with a lower excess of diol in the first zone and correspondingly to add further amounts of diol in the other temperature zones. In the preferred embodiment of the process with three temperature 5 zones, the entire amount of diol is divided into 3 zones in the following percentages: from 60 to 85 (1), from 10 to 25 (2) and from 5 to 15 (3), preferably from 70 to 80 (1), from 10 to 20 (2) and from 5 to 10 (3).

- The residence times for the whole of step a) are from 140 to 300 min, preferably from 150 to 260 min and in particular from 160 to 220 min. The residence time for the first zone is from 100 to 190 min, preferably from 110 to 150 min. For the second zone it is from 65 to 140 min, preferably from 65 to 110 min. For the preferred embodiment with 3 zones, the residence time in the 3rd zone is from 15 to 45 min, preferably from 15 to 30 min, with the residence times in the 2nd zone correspondingly reduced and those in the 1st zone retained as described above.
- In the preferred embodiment, the residence times decrease from the first zone to the third zone, preferably in a ratio of 6:3:1.

In a particularly preferred embodiment, firstly a catalyst and then an alkali/alkaline-earth metal compound are added to the dihydroxy compound prior to step a) of the process.

Suitable catalysts are the metallic Lewis acid compounds described above, e.g. the titanium and tin compounds as disclosed, inter alia, in US 39 36 421 and US 43 29 444. Preferred compounds which may be mentioned are tetrabutyl orthotitanate and triisopropyl titanate, and also tin dioctoate. These are used in step a) in amounts (based on the metal) of from 65 to 100 ppm, preferably from 72 to 95 ppm and in particular 35 from 75 to 90 ppm.

For further reducing the carboxyl end group content of the polyester it can be advantageous to add, per kg of polyester, from 0.1 to 10 mmol, preferably from 0.2 to 0.65 mmol, of an alkali metal compound or an alkaline-earth metal compound (calculated as alkali metal or alkaline-earth metal), prior to the reaction of the starting monomers. Compounds of this type have been proposed in DE-A 43 33 930. Preferred compounds which may be mentioned are sodium carbonate, sodium acetate and sodium alcoholates, in particular sodium methanolate.

The transesterification/esterification products are then transferred continuously into the precondensation step b).

This has at least two, preferably at least three and in particular at least four, temperature zones. The temperature of each subsequent zone here is from 1 to 40°C, preferably from 2 to 30°C and in particular from 5 to 20°C, higher than that of the preceding zone. The temperature range for the entire precondensation is generally (depending on the starting materials) from 220 to 300°C, preferably from 225 to 290°C and in particular from 240 to 290°C.

The precondensation is preferably carried out in such a way that
the pressure in the first zone is from 0.5 to 1 bar, preferably
from 0.6 to 0.8 bar, and in the second/last zone is from 20 to
200 mbar, preferably from 25 to 150 mbar and in particular from
50 to 150 mbar. An example of a reactor which can be used
industrially for this purpose is a vertical tube-bundle reactor,
and other reactors for carrying out the reaction are known to the
person skilled in the art.

The residence times for the whole of step b) of the process are from 10 to 80 min, preferably from 15 to 50 min and in particular from 20 to 40 min.

In a particularly preferred embodiment, four temperature zones are used. The temperature rises from zone to zone in the ratios described above and the pressure is reduced from the first to the 30 fourth zone within the limits described. In this preferred embodiment of the tube-bundle heat exchanger, the fourth zone is composed of equipment for separating the vapor and liquid phases (also termed a vapor separator). The ratio of the volume of the separator to the volume in the tubes is preferably from 5 to 15: 35 l, in particular from 8 to 13: 1.

The volume ratios of the first three zones in this particularly preferred embodiment are set so that the volume proportions (volume ratios) are from 30 to 60%, preferably 50% for the first zone, from 20 to 40%, preferably 30% for the second zone and from 10 to 30%, preferably 20% for the third zone. The temperature ranges, pressure ranges and residence times for the particularly preferred embodiment of the process according to the invention are listed below:

- 1st zone: temperature from 230 to 270°C, preferably from 240 to 250°C; pressure from 0.6 to 0.9 bar, preferably from 0.7 to 0.9 bar.
- Residence time from 10 to 30 min, preferably from 15 to 25 min.
- 2nd zone: temperature from 240 to 280°C, preferably from 250 to 270°C; pressure from 0.2 to 0.6 bar, preferably from 0.3 to 0.5 bar.

Residence time from 5 to 25 min, preferably from 7 to 15 min.

- 15 3rd zone: temperature from 245 to 290°C, preferably from 250 to 280°C; pressure from 0.1 to 0.3 bar, preferably from 0.1 to 0.25 bar.
- Residence time from 5 to 10 min, preferably from 4 to 8 min. 20
 - 4th zone: temperature from 250 to 300°C, preferably from 252 to 285°C; pressure from 0.015 to 0.2 bar, preferably from 0.025 to 0.15 bar.
- Residence time from 10 to 30 min, preferably from 14 to 24 min.
- The catalysts and other additives mentioned above for step a) of 30 the process may be metered in in the amounts mentioned in step b) of the process.
- After step b) of the process according to the invention, the polyester prepolymer has a viscosity number of from 15 to 50 ml/g, preferably from 20 to 30 ml/g, measured as a 0.5% strength by weight solution in phenol/o-dichlorobenzene (1:1) in accordance with DIN 53728, Part 3 (1985) at 25°C.
- The polyester prepolymer is then transferred into step c) of the process according to the invention. This is preferably carried out in a single step at temperatures of from 240 to 290°C, preferably from 240 to 270°C and in particular from 240 to 265°C. The pressure is from 0.3 to 10 mbar, preferably from 0.3 to 5 mbar and in particular from 0.3 to 2 mbar.

The residence times are usually from 30 to 180 min, preferably from 35 to 150 min.

- During the polycondensation, the surface of the product may preferably be refreshed. Surface refreshment is the continuous arrival of fresh polymer at the surface of the melt, facilitating the escape of the diol.
- This is preferably from 1 to 20 m² per kg of product and minute, and in particular from 1.5 to 6 m² per kg of product and minute.

It can, furthermore, be advantageous for addition of catalysts and other additives, as described above, to continue in this step of the process.

After the continuous polycondensation, the polyester has a viscosity number of from 60 to 180 ml/g, preferably from 90 to 160 ml/g, determined in a 0.5% strength by weight solution in a 20 phenol/o-dichlorobenzene mixture at a weight ratio of 1:1 at 25°C in accordance with DIN 53728, Part 3 (1985).

Advantageous procedures in the process described are joint addition of lubricants and nucleating agents to the polymer melt when at least 80%, preferably at least 95% and in particular 100% of the desired final viscosity number of the polyester has been achieved, and if desired postcondensation of the melt, followed by its discharge, cooling and granulation. The amounts added are preferably from 0.01 to 3% by weight, preferably from 0.1 to 1% by weight and in particular from 0.2 to 0.8% by weight, of the lubricant and from 0.001 to 2% by weight, preferably from 0.01 to 1% by weight and in particular from 0.03 to 0.5% by weight, of the nucleating agent, based on 100% by weight of component A).

The addition is particularly preferably made in the form of a suspension, the nucleating agent having been suspended in the lubricant prior to addition to the melt, if desired at an elevated temperature. In order to prepare a suspension, depending on the type of lubricant used, it may be necessary to heat the mixture of lubricant and nucleating agent in advance to temperatures of from 30 to 150°C, preferably from 60 to 130°C, and then to add it to the polymer melt.

granulated.

Low-molecular-weight polyethylene waxes may be mentioned as an example here. As is known, these are solid at room temperature, and they require heating to prepare a suspension with the nucleating agent.

5

The lubricants and nucleating agents are preferably added during the polycondensation when at least 80% of the desired final viscosity number has been achieved. Suitable apparatuses for the polycondensation are known to the person skilled in the art, and further details on this topic are therefore not required. In a particularly preferred embodiment, the melt may be discharged from the polycondensation reactor, the mixture of lubricant and nucleating agent added via suitable equipment, e.g. a metering pump with heating, and the melt then transferred into, for example, a Sulze tube and condensed as far as the desired final viscosity number, during which homogenization of the melt takes place, and the products are then discharged, cooled and

Suitable lubricants are low-molecular-weight polyethylene waxes which may preferably contain functional groups, such as the glycidyl and/or carboxyl group, with an average molecular weight Mn (number average) of from 500 to 20 000 g/mol, preferably from 1000 to 10 000 g/mol, in particular from 1 000 to 5 000 g/mol and very particularly preferably from 1 000 to 3 000 g/mol.

The molecular weight is usually determined by gel permeation chromatography (GPC) with an LDPE standard. The melt viscosity is preferably from 10 to 10 000 mm²/g, preferably from 100 to 5 000 mm²/g, in particular from 100 to 3 000 mm²/g and very particularly preferably from 100 to 2 000 mm²/g (in accordance with DIN 51 562) at a temperature of 120°C.

35 The polyethylenes containing acid groups or containing epoxy groups may be copolymers of ethylene with α,β -unsaturated acid compounds or α,β -unsaturated epoxy compounds, or else polyethylenes onto which acid compounds or epoxy compounds are grafted.

40

The polyethylenes may be prepared by the high-, medium- or low-pressure process. The polyethylenes used may be of high density (HDPE) (range from 0.94 to 0.97 g/cm³), preferably prepared by the Phillips process (medium-pressure process), or else low-density polyethylenes (LDPE) (range from 0.91 to 0.94

 g/cm^3), in particular linear low-density polyethylenes, preferably prepared by the gas-phase process.

Processes for preparing copolymers of this type are known to the person skilled in the art (for example from Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th edn., Vol. 19, pp. 169-175).

Suitable products are commercially available under the trademark Luwax $^{(B)}$ (BASF AG), Hoechst-Wachs $^{(B)}$ PED 191 or H12 (Hoechst AG), and also Poligen $^{(B)}$ EAS-1 (BASF AG).

Other lubricants are esters or amides of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids having from 10 to 40 carbon atoms, preferably from 16 to 22 carbon atomes, with aliphatic saturated alcohols or amines having from 2 to 40 carbon atoms, preferably from 2 to 6 carbon atoms.

The carboxylic acids may be mono- or dibasic. Examples which may 20 be mentioned are pelargonic acid, palmitic acid, lauric acid, margaric acid, dodecanedioic acid, behenic acid and particularly preferably stearic acid and capric acid, and also montanic acid (a mixture of fatty acids having from 30 to 40 carbon atoms).

The aliphatic alcohols may be mono- to tetrahydric, and there is no need for all of the OH groups to have been esterified.

Examples of alcohols are n-butanol, n-octanol, stearyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, neopentyl glycol and pentaerythritol, preference being given to glycerol and pentaerythritol.

The aliphatic amines may be mono- to tribasic. Examples of these are stearylamine, ethylenediamine, propylenediamine, hexamethylenediamine and di(6-aminohexyl)amine, particular preference being given to ethylenediamine and hexamethylenediamine. Correspondingly, preferred esters or amides are glyceryl distearate, ethylenediammonium stearate, glyceryl monopalmitate, glyceryl trilaurate, glyceryl monobehenate and pentaerythritol tetrastearate.

It is also possible to use mixtures of different esters or amides or esters with amides in combination, in any desired mixing ratio.

Particularly suitable nucleating agents are minerals selected from the class of the alkali-metal and/or alkaline-earth-metal (alumino) silicates, preferably selected from the class consisting of the mesosilicates or phyllosilicates.

5

Any of the possible compounds may be used, for example hydroxides, carbonates, hydroxycarbonates, sulfates, silicates, phosphates and phosphonates.

Magnesium silicates in various mixing ratios are particularly suitable, preference being given to talc.

The constituents of typical talcs (after burning) are SiO_2 , MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CaO and their makeups can usually be determined by elemental analysis.

Talc is a particularly preferred nucleating agent, preferably having a particle size (d_{90}) of less than 150 μm , preferably less than 100 μm and in particular less than 50 μm .

Other suitable nucleating agents which may be mentioned are alkali-metal or alkaline-earth-metal salts of organic or inorganic acids, for example sodium antimonate, calcium stearate, sodium terephthalate and calcium citrate, and also metallic acids (basic acids) of titanium or of tungsten.

Suitable derivatives of inorganic acids are preferably phosphoric acid derivatives, and particular preference is given to sodium phenylphosphinate, zinc phosphate, calcium bis(3,5-di-tert-butylethylphosphonate) (Irganox® 1425 from Ciba-Geigy AG), and also tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylenediphosphonite.

The novel molding compositions may comprise, as component B), from 0 to 40% by weight, preferably up to 30% by weight, of elastomeric polymers (frequently also termed impact modifiers, elastomers or rubbers).

40 -

These are very generally copolymers preferably built up from at least two of the following monomers: ethylene, propylene, butadiene, isobutene, isoprene, chloroprene, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile and (meth)acrylates having from 1 to 18 carbon atoms in the alcohol component.

Polymers of this type are described, for example, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), pages 392 to 406 and in the monograph by C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, 5 London, 1977).

Some preferred types of such elastomers are given below.

10 Ethylene-propylene (EPM) rubbers and ethylene-propylene-diene (EPDM) rubbers are preferred types of these elastomers.

EPM rubbers generally have practically no remaining double bonds, whereas EPDM rubbers may have from 1 to 20 double bonds/100 carbon atoms.

Examples which may be mentioned of diene monomers for EPDM rubbers are conjugated dienes, such as isoprene and butadiene, non-conjugated dienes having from 5 to 25 carbon atoms, such as

- 20 1,4-pentadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene,
 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene and 1,4-octadiene, cyclic dienes, such
 as cyclopentadiene, cyclohexadienes, cyclooctadienes and
 dicyclopentadien, and also alkenylnorbornenes, such as
 5-ethylidene-2-norbornene, 5-butylidene-2-norbornene,
- 25 2-methallyl-5-norbornene and 2-isopropenyl-5-norbornene, and
 tricyclodienes, such as 3-methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-3,8 decadiene, or mixtures of these. Preference is given to
 1,5-hexadiene, 5-ethylidenenorbornene and dicyclopentadiene. The
 diene content of the EPDM rubbers is preferably from 0.5 to 50%
 30 by weight, in particular from 1 to 8% by weight, based on the

total weight of the rubber.

EPM/EPDM rubbers may preferably also have been grafted with reactive carboxylic acids or with derivatives of these. Examples which may be mentioned here are acrylic acid and methacrylic acid and derivatives thereof, e.g. glycidyl (meth)acrylate, and also maleic anhydride.

- Copolymers of ethylene with acrylic acid and/or methacrylic acid and/or with the esters of these acids are another class of preferred rubbers. The rubbers may additionally comprise dicarboxylic acids, such as maleic acid and fumaric acid, or derivatives of these acids, e.g. esters and anhydrides, and/or monomers containing epoxy groups. These dicarboxylic acid derivatives or monomers containing epoxy groups are preferably
 - derivatives or monomers containing epoxy groups are preferably incorporated into the rubber by adding, to the monomer mixture,

45

monomers containing dicarboxylic acid groups or containing epoxy groups and having the formula II or III or V

$$R^{1}C(COOR^{2}) = C(COOR^{3}) R^{4}$$
 (II)

15
$$CHR^7 = CH - (CH_2)_m - O - (CHR^6)_g - CH - CHR^5$$
 (IV).

$$CH_2 = CR^9 - COO - (-CH_2)_p - CH - CHR^8$$

$$O$$
(V)

where R^1 to R^9 are hydrogen or alkyl having from 1 to 6 carbon atoms and m is an integer from 0 to 20, g is an integer from 0 to 10 and p is an integer from 0 to 5.

 R^1 to R^9 are preferably hydrogen, where m is 0 or 1 and g is 1. The corresponding compounds are maleic acid, fumaric acid, maleic anhydride, allyl glycidyl ether and vinyl glycidyl ether.

Preferred compounds of the formulae II, III and V are maleic acid, maleic anhydride and (meth)acrylates containing epoxy groups, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate and 35 the esters with tertiary alcohols, such as tert-butyl acrylate. Although the latter have no free carboxyl groups, their behavior approaches that of the free acids and they are therefore termed monomers with latent carboxyl groups.

The copolymers are advantageously composed of from 50 to 98% by weight of ethylene and from 0.1 to 20% by weight of monomers containing epoxy groups and/or of methacrylic acid and/or of monomers containing anhydride groups, and the residual amount is (meth) acrylates.

Particular preference is given to copolymers made from

from 50 to 98% by weight, in particular from 55 to 95% by weight, of ethylene,

- from 0.1 to 40% by weight, in particular from 0.3 to 20% by

 weight, of glycidyl acrylate and/or glycidyl metha
 crylate, (meth)acrylic acid and/or maleic anhydride,

 and
- from 1 to 45% by weight, in particular from 10 to 40% by weight, of n-butyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate.

Other preferred (meth) acrylates are the methyl, ethyl, propyl, isobutyl and tert-butyl esters.

- Besides these, other comonomers used may be vinyl esters and vinyl ethers.
- The ethylene copolymers described above may be prepared by
 processes known per se, preferably by random copolymerization
 under high pressure and at elevated temperature. Appropriate
 processes are well known.
- Preferred elastomers include emulsion polymers whose preparation has been described, for example by Blackley in the monograph "Emulsion Polymerization". The emulsifiers and catalysts which can be used are known per se.
- 30 In principle, use may be made of homogeneously structured elastomers or else those with a shell structure. The shell type of structure is determined by the sequence of addition of the individual monomers. This sequence of addition also affects the morphology of the polymers.
- Monomers which may be mentioned here, merely as examples, for the preparation of the rubber portion of the elastomers are acrylates, such as n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, the corresponding methacrylates, butadiene and isoprene, and also mixtures of these. These monomers may be copolymerized with other monomers, such as styrene, acrylonitrile, vinyl ethers and other acrylates or methacrylates, such as methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate and propyl acrylate.
- In the elastomers, the soft or rubber phase (with a glass transition temperature of below 0°C) may be the core, the outer shell or an intermediate shell (in the case of elastomers with

more than two shells in their structure). In the case of elastomers having more than one shell it is also possible for more than one shell to be composed of a rubber phase.

- If one or more hard components (with glass transition temperatures above 20°C) is involved, in addition to the rubber phase, in the structure of the elastomer, these are generally prepared by polymerizing, as principal monomers, styrene, acrylonitrile, methacrylonitrile, α -methylstyrene,
- p-methylstyrene or acrylates or methacrylates, such as methyl acrylate, ethyl acrylate and methyl methacrylate. Besides these, smaller proportions of other comonomers may also be used here.
- It has proven advantageous in some cases to use emulsion polymers which have reactive groups on the surface. Examples of groups of this type are epoxy, carboxyl, latent carboxyl, amino and amide, and also functional groups which can be introduced by concomitant use of monomers of the formula

20

25

35

where:

 R^{10} is hydrogen or C_1-C_4 -alkyl,

 R^{11} is hydrogen, C_1 - C_8 -alkyl, or aryl, in particular phenyl,

 R^{12} is hydrogen, $C_1 - C_{10} - alkyl$, $C_6 - C_{12} - aryl$ or $-OR^{13}$

 R^{13} is a C_1-C_8 -alkyl or C_6-C_{12} -aryl group which, if desired, may have substituent groups containing 0 or N,

 $\rm X$ is a chemical bond, $\rm C_1-\rm C_{10}-alkylene$ or $\rm C_6-\rm C_{12}-arylene$ or 40

where

45 Y is O-Z or NH-Z, and

Z is C_1-C_{10} -alkylene or C_6-C_{12} -arylene.

The graft monomers described in EP-A 208 187 are also suitable for introducing reactive groups on the surface.

Other examples which may be mentioned are acrylamide, methacrylamide and substituted (meth)acrylates, such as (N-tert-butylamino)ethyl methacrylate, (N,N-dimethylamino)ethyl acrylate, (N,N-dimethylamino)methyl acrylate and (N,N-diethylamino)ethyl acrylate.

The particles of the rubber phase may moreover also be crosslinked. Examples of monomers acting as crosslinking agents are 1,3-butadiene, divinylbenzene, diallyl phthalate and dihydrodicyclopentadienyl acrylate, and also the compounds described in EP-A 50 265.

It is also possible to use graft-linking monomers, i.e. monomers 20 with two or more polymerizable double bonds which react at different rates during the polymerization. Preference is given to the use of compounds in which at least one reactive group polymerizes at about the same rate as the other monomers, while the other reactive group (or reactive groups) polymerize(s), for 25 example, significantly more slowly. The different polymerization rates give rise to a certain proportion of unsaturated double bonds in the rubber. If a further phase is then grafted onto a rubber of this type, at least some of the double bonds present in the rubber react with the graft monomers to form chemical bonds, i.e. the phase grafted on has at least some degree of chemical bonding to the graft base.

Examples of graft-linking monomers of this type are monomers containing allyl groups, in particular allyl esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids, for example allyl acrylate, allyl methacrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate and diallyl itaconate, and the corresponding monoallyl compounds of these dicarboxylic acids. Besides these there is a large number of other suitable graft-linking monomers. For further details reference may be made here to US 4 148 846, for example.

The proportion of these crosslinking monomers in the impact-modifying polymer is generally up to 5% by weight, preferably not more than 3% by weight, based on the impact-modifying polymer.

Some preferred emulsion polymers are listed below. Those to be mentioned firstly here are graft polymers with a core and at least one outer shell, and the following structure:

_							
5	Туре	Monomers for the core	Monomers for the shell				
10	I'	1,3-butadiene, isoprene, n-butyl acrylate, ethylhe- xyl acrylate or mixtures of these	styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate				
	II'	as I' but with concomitant use of crosslinking agents	as I'				
1,5	III'	as I' or II'	n-butyl acrylate, ethyl acrylate, methyl acrylate, 1,3-butadiene, isoprene, ethylhexyl acrylate				
	IV'	as I' or II'	as I' or III', but with concomitant use of mono-mers with reactive groups as described herein				
20	V'	styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate or mixtures of these	first shell made from mo- nomers as described under I' and II' for the core and second shell as des- cribed under I' or IV' for the shell				
25	<u></u>	<u> </u>	 				

These graft polymers, in particular ABS polymers and/or ASA polymers in amounts of up to 40% by weight, are preferably used for impact-modifying PBT, if desired mixed with up to 40% by weight of polyethylene terephthalate. Corresponding blended products are commercially obtainable under the trademark Ultradur[®]S (previously Ultrablend[®]S from BASF AG). ABS/ASA mixtures with polycarbonates are commercially obtainable under the trademark Terblend[®] (BASF AG).

Instead of graft polymers with a structure having more than one shell, it is also possible to use homogeneous, i.e. single-shell, elastomers made from 1,3-butadiene, isoprene and n-butyl acrylate or from copolymers of these. These products, too, may be prepared via concomitant use of crosslinking monomers or of monomers with reactive groups.

45 Examples of preferred emulsion polymers are n-butyl acrylate/(meth)acrylic acid copolymers, n-butyl acrylate/glycidyl acrylate copolymers, n-butyl acrylate/glycidyl methacrylate

copolymers, graft polymers with an inner core made from n-butyl acrylate or based on butadiene and with an outer shell of the abovementioned copolymers, and copolymers of ethylene with comonomers which supply reactive groups.

5

The elastomers described may also be prepared by other conventional processes, e.g. by suspension polymerization.

10 Preference is also given to silicone rubbers, as described in DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 and EP-A 319 290.

It is, of course, also possible to use mixtures of the rubber types listed above.

15

The novel molding compositions may comprise, as component C), from 0 to 30% by weight and preferably from 0 to 20% by weight of a flame retardant or of a combination of flame retardants.

Examples of suitable flame retardants are halogen-containing compounds, as described in Kunststoff-Handbuch 3/1, ed. G.W. Becker, D. Braun, Hanser-Verlag, 1992, Munich, pages 31 - 35, or those based on nitrogen compounds or on organic or inorganic phosphorus compounds, for example triphenylphosphine oxide.

The novel molding compositions may also comprise fibrous or particulate fillers (component D)).

30

Examples which may be mentioned of fibrous or particulate fillers are carbon fibers, glass fibers, glass beads, amorphous silica, asbestos, calcium silicate, calcium metasilicate, magnesium carbonate, kaolin, chalk, powdered quartz, mica, barium sulfate and feldspar, used in amounts of up to 50% by weight, in particular from 1 to 40% by weight, very particularly from 20 to 35% by weight.

Preferred fibrous fillers which may be mentioned are carbon fibers, aramid fibers and potassium titanate fibers. Particular preference is given to glass fibers in the form of E glass. These may be used as rovings or as chopped glass in the forms commercially available.

24

The fibrous fillers may have been pretreated on their surfaces with a silane compound, to improve compatibility with the thermoplastics.

5 Suitable silane compounds have the formula

$$(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$$

10 where:

$$X NH_2-, CH_2-CH-, HO-,$$

15

n is an integer from 2 to 10, preferably from 3 to 4,

m is an integer from 1 to 5, preferably from 1 to 2, and

k is an integer from 1 to 3, preferably 1.

20

Preferred silane compounds are aminopropyltrimethoxysilane, aminobutyltrimethoxysilane, aminopropyltriethoxysilane and aminobutyltriethoxysilane, and also the corresponding silanes which contain a glycidyl group as substituent X.

25

The silane compounds are generally used for surface-coating in amounts of from 0.05 to 5% by weight, preferably from 0.5 to 1.5% by weight and in particular from 0.8 to 1% by weight (based on D)).

30

Acicular mineral fillers are also suitable.

Acicular mineral fillers for the purposes of the invention are mineral fillers with strongly developed acicular character. An example which may be mentioned is acicular wollastonite. The mineral preferably has a L/D (length/diameter) ratio of from 8: 1 to 35: 1, preferably from 8: 1 to 11: 1. The mineral filler may, if desired, have been pretreated with the abovementioned silane compounds, but the pretreatment is not essential.

Other fillers which may be mentioned are kaolin, calcined kaolin, wollastonite, talc and chalk.

The novel thermoplastic molding compositions may also comprise, as component E), other additives and processing aids, such as stabilizers, oxidation inhibitors, agents to protect against

decomposition by heat and decomposition by ultraviolet light, lubricants, mold-release agents, colorants, such as dyes and pigments, pulverulent fillers, pulverulent reinforcing agents, nucleating agents, plasticizers, etc. generally in proportions of not more than 20% by weight, preferably not more than 10% by weight.

Examples of oxidation inhibitors and heat stabilizers are sterically hindered phenols, hydroquinones, aromatic secondary amines, such as diphenylamines, various substituted representatives of these groups, and mixtures of these in concentrations of up to 1% by weight, based on the weight of the thermoplastic molding compositions.

- UV stabilizers which may be mentioned and are generally used in amounts of up to 2% by weight, based on the molding composition, are various substituted resorcinols, salicylates, benzotriazoles and benzophenones.
- Colorants which may be added, furthermore, are organic dyes, such as nigrosin, pigments, such as titanium dioxide, cadmium sulfide, cadmium selenide, phthalocyanines, ultramarine blue and carbon black, pulverulent fillers and reinforcing agents may also be added. Examples of the latter are minerals, amorphous silica, asbestos, calcium silicate (wollastonite), aluminum silicate, magnesium carbonate, kaolin, chalk, powdered quartz, mica and feldspar. The proportion of these fillers and colorants is generally up to 20% by weight, preferably up to 10% by weight and in particular up to 5% by weight.

Sodium phenylphosphinate, alumina, silica, nylon-2,2, and also preferably talc, may be used as nucleating agents.

- Lubricants and mold-release agents, which are usually used in amounts of up to 1% by weight, are preferably long-chain fatty acids (e.g. stearic acid or behenic acid), or their salts (e.g. Ca stearate or Zn stearate) or ester derivatives (e.g. stearyl stearate or pentaerythritol tetrastearate) and amide derivatives (e.g. ethylenebisstearylamide), which are preferably used in a mixture with 1,6-hexanediol.
- Examples of plasticizers which may be mentioned are dioctyl phthalates, dibenzyl phthalates, butyl benzyl phthalates, hydrocarbon oils, N-(n-butyl)benzenesulfonamide and o- and p-tolylethylsulfonamide.

The novel molding compositions may also comprise from 0 to 2% by weight of fluorine-containing ethylene polymers. These are polymers of ethylene with a fluorine content of from 55 to 76% by weight, preferably from 70 to 76% by weight.

5

Examples of these are polytetrafluoroethylene (PTFE), tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers and tetrafluoroethylene copolymers with relatively small proportions (generally up to 50% by weight) of copolymerizable ethylenically unsaturated monomers. These have been described, for example, by Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, pages 484 - 494 and by Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

These fluorine-containing ethylene polymers have homogeneous distribution in the molding compositions and preferably have a particle size d₅₀ (number-average) in the range from 0.05 to 10 µm, in particular from 0.1 to 5 µm. These small particle sizes can be particularly preferably achieved by using aqueous dispersions of fluorine-containing ethylene polymers and incorporating these into a polyester melt.

Minerals and fillers are, if desired, provided with a coupling agent to improve compatibility with the thermoplastic polyester. Preference is given to glycidyl-, vinyl- and aminoalkyltrialkoxysilanes.

The novel thermoplastic molding compositions may be prepared by 30 processes known per se, by mixing the starting components in conventional mixing equipment, such as screw extruders, Brabender mixers or Banbury mixers, and then extruding them. Following extrusion, the extrudate may be cooled and comminuted. It is also possible to premix individual components and then to add the remaining starting materials individually and/or likewise mixed. The mixing temperatures are generally from 230 to 290°C.

The novel molding compositions have good mechanical properties, including in particular excellent elongation at break

40 performance. The novel molding compositions exhibit very little yellowing, or none at all, even on prolonged intensive exposure to light or on heat aging. Molecular degradation reactions on the polymer skeleton, which generally result in a change in the viscosity number, are likewise found to only a relatively

45 insignificant extent. In addition, the novel molding compositions have satisfactory surface properties and may be used to produce

fibers, films and moldings, in particular for applications in the

electrical and electronics sectors. Particular applications are lamp parts, such as lamp sockets and lamp holders, plugs and multipoint connectors, coil formers, casings for capacitors or connectors and circuit-breakers, relay housings and reflectors.

5

The present invention will be described in more detail using Examples.

Examples:

General experimental procedure

- 881.8 g of DMT (dimethyl terephthalate) and 563.7 g of

 15 1,4-butanediol (BDO) were fed continuously into a reaction zone.

 Tetrabutyl orthotitanate (TBOT) and 99 microliters of a 30% by

 weight solution of NaOCH₃ in methanol were mixed continuously into
 the butanediol here before contact with the DMT.
- The temperature in the first reaction zone was 185°C at a pressure of 1 bar and with an average residence time of 182 min.

The temperature in the second reaction zone was 205° C at a pressure of 1 bar and with an average residence time of 63 min.

The temperature in the third reaction zone was 210°C at a pressure of 1 bar and with an average residence time of 40 min.

30 The resultant distillates, which comprised BDO, DMT, THF and water, were separated in a column system, and DMT and BDO were reintroduced into the reaction. At conversion of 93%, the transesterification product was introduced into a vertically arranged tube, subdivided into four heating zones.

35

The temperature in the fourth reaction zone was 247°C at a pressure of 700 mbar and with an average residence time of 22 min.

The temperature in the fifth reaction zone was 252°C at a pressure of 400 mbar and with an average residence time of 11 min.

The temperature in the sixth reaction zone was 255°C at a pressure of 150 mbar and with an average residence time of 5 min.

The temperature in the seventh reaction zone was 256°C at a pressure of 30 mbar and with an average residence time of 18 min.

- The excess of BDO and the reaction produkts, such as THF and water, were removed at the upper end of the reaction tube. The precondensate, without further addition of catalysts, was transferred into a polycondensation reactor (zone 8).
- The temperature in the eighth reaction zone was 257°C at a pressure of 0.4 mbar, with an average residence time of 115 min and a surface refreshment rate of $4 \text{ m}^2/\text{h*kg}$ of PBT.
- Data on the amount of tetrabutyl orthotitanate used, and also on mechanical and rheological properties, can be found in the Table below.

Processing to give moldings

- The products obtained using the general experimental procedure were injection molded to give the moldings required for impact strength tests. The melt temperature was 260°C.
- 25 The viscosity number was measured at 25°C on a 0.5% strength solution of the polymers in a 1:1 mixture of phenol and o-dichlorobenzene.
- Exposure to light was in accordance with DIN 53387. The 30 injection-molded disk was irradiated with light in a UV-irradiation with light device (Heraeus X1200 CPS) for 2000 h at an intensity of 60 W/m², using light of wavelength from 290 to 400 nm.
- Yellowing was measured in accordance with DIN 5033 on the irradiated disk and compared with the specimen which had not been irradiated. The measurement was carried out in reflection mode with D65 standard light at 10° angle of observation. The data given are the yellowness indices YI = (131.84*x-116-46*z)/Y.

Impact strength was measured using the flexural impact test in accordance with ISO 179 on specimen 1eA at 23°C.

45 Elongation at break was measured in accordance with ISO 527 on specimens which had been produced in accordance with ISO 3167.

Table ·

5	Experimenta)	c1 ^{b)}	c2 ^b)	1 '	2 .
	Titanium content (ppm (Ti)/mg (TBOT))	110/782	50/355	80/569	75/533
	Viscosity number (ml/g)	131	121	133	130
10	Viscosity number (ml/g)c)	75	80	101	100
	Impact strength (kJ/m2)	6.1	5.7	6.2	6.1
	Impact strength (kJ/m2)c)	3.8	3.8	5.4	5.2
	Yellowness index	10.3	10.2	10.5	10.3
	Yellowness index after irra- diation	58	40	42	41
15	Elongation at break (%)	81	54	83	79
	Elongation at break (%)d)	8	12	14	15

a) The temperature in the seventh reaction zone for experiment c2, diverging from the general experimental procedure, was 259°C, and the pressure was 25 mbar.

- b) Comparative experiment
- c) Measured after 42 days at 85°C and at 85% relative humidity
- d) Measured after 28 days at 150°C

25

20

30

35

40

We claim:

- 1. A thermoplastic polyester molding composition comprising
 - A) from 30 to 100% by weight of polyesters, formulated from
- a₁) from 50 to 100% by weight of polybutylene terephthalate with a content in the range from 65 to 100 ppm (based on the metal) of an inorganic or organic metallic Lewis acid compound, and
- a2) from 0 to 50% by weight of polyesters which differ
 from polybutylene terephthalate,
 - B) from 0 to 40% by weight of impact modifiers,
- 20 C) from 0 to 30% by weight of flame retardants,
 - D) from 0 to 50% by weight of fillers, and
- E) from 0 to 20% by weight of other additives, 25

where the total of the percentages by weight of components A) to E) is always 100.

- 30 2. A thermoplastic polyester molding composition as claimed in claim 1, wherein the polybutylene terephthalate used has a viscosity number, determined in accordance with ISO 1628, in the range from 80 to 180 ml/g.
- 35 3. A thermoplastic polyester molding composition as claimed in claim 1 or 2, wherein the polybutylene terephthalate used has a content in the range from 72 to 90 ppm (based on the metal) of organic or inorganic titanium compounds or tin compounds.
- 40 4. A thermoplastic polyester molding composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein component a_2) is polyethylene terephthalate or polycarbonate.

- 5. The use of the thermoplastic polyester molding composition as claimed in any of claims 1 to 4 for producing fibers, films or moldings.
- 5 6. A molding obtainable from a thermoplastic polyester molding composition as claimed in any of claims 1 to 4.

Thermoplastic polyester molding compositions with improved stability

5 Abstract

Thermoplastic polyester molding compositions comprise

- 10 A) from 30 to 100% by weight of polyesters formulated from
- a₁) from 50 to 100% by weight of polybutylene terephthalate with a content in the range from 65 to 100 ppm (based on the metal) of an inorganic or organic metallic Lewis acid compound, and
 - a₂) from 0 to 50% by weight of polyesters which differ from polybutylene terephthalate,
- B) from 0 to 40% by weight of impact modifiers,
 - C) from 0 to 30% by weight of flame retardants,
- 25 D) from 0 to 50% by weight of fillers, and
 - E) from 0 to 20% by weight of other additives,
- 30 where the total of the percentages by weight of components A) to E) is always 100.

35

40

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.